

1/9/4

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

004582598

WPI Acc No: 1986-085942/198613

XRAM Acc No: C86-036727

XRFX Acc No: N86-062681

Spinel type triiron tetraoxide pigment mfr. - includes adding hydroxy-silicic acid salt or hydroxy-aluminium acid salt during oxidn. of ferrous hydroxide

Patent Assignee: TITAN KOGYO KK (TITA-N)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 61034070	A	19860218	JP 84155419	A	19840727	198613 B
JP 89036864	B	19890802				198934

Priority Applications (No Type Date): JP 84155419 A 19840727

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 61034070	A	3		

Abstract (Basic): JP 61034070 A

In producing spinel type Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> by adding aq. alkali soln. to ferrous salt soln., soln. of hydroxo-silicic acid salt or hydroxoaluminic acid salt, is added during oxidn. of ferrous hydroxide into Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> to produce Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pigment with excellent particle size distribution and improved oxidn. stability.

Addn. of soln. of hydroxo-silicic acid salt or hydroxo-aluminic acid salt is made when ratio Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> is 10-1.0. Addn. of hydroxo-silicic acid salt soln. to ferrous salt soln. is in the ratio 0.5-2.0 wt.% converted on basis of Si/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Addn. of hydroxo-aluminic acid salt soln. to ferrous salt soln. is in the ratio 0.5-3.0 converted on basis of Al/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Particle of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> is heated and oxidised at 700-900 deg.C to form Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particle and then reduced at 300-550 deg.C in reducing atmos..

USE/ADVANTAGE - The pigment, esp. for electrophotographic toner, has good particle size distribution and oxidn. stability. (3pp Dwg.No.0/0)

Title Terms: SPINEL; TYPE; TRI; IRON; TETRA; OXIDE; PIGMENT; MANUFACTURE; ADD; HYDROXY; SILICIC; ACID; SALT; HYDROXY; ALUMINIUM; ACID; SALT; OXIDATION; FERROUS; HYDROXIDE

Index Terms/Additional Words: TONER; ELECTROPHOTOGRAPHIC

Derwent Class: E31; G01; G08; P84; S06

International Patent Class (Additional): C09C-001/24; G03G-009/08

File Segment: CPI; EPI; EngPI

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭61-34070

⑬ Int.Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)2月18日

C 09 C 1/24  
G 03 G 9/087102-4J  
7381-2H

審査請求 有 発明の数 2 (全3頁)

⑮ 発明の名称 四三酸化鉄顔料の製造法

⑯ 特 願 昭59-155419

⑰ 出 願 昭59(1984)7月27日

⑱ 発 明 者 杉 山 明 夫 宇部市大字小串1978の25 チタン工業株式会社内

⑲ 出 願 人 チタン工業株式会社 宇部市大字小串1978番地の25

⑳ 代 理 人 弁理士 江崎 光好 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

四三酸化鉄顔料の製造法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 第一鉄塩溶液に当量以上のアルカリ水溶液を添加し、空気酸化を行なつてスピネル型四三酸化鉄を製造するにあたり、水酸化第一鉄生成後の四三酸化鉄への酸化反応中に、ヒドロキソケイ酸塩溶液あるいはヒドロキソアルミン酸溶液を添加することを特徴とする、粒度分布の優れた、そして酸化安定度の改良された四三酸化鉄顔料の製造法。

(2) ヒドロキソケイ酸塩溶液あるいはヒドロキソアルミン酸塩溶液の添加を反応溶液中の  $Fe^{++}/Fe^{+++}$  比が1.0~1.0である時期に行なり特許請求の範囲第1項記載の四三酸化鉄顔料の製造法。

(3) ヒドロキソケイ酸塩溶液を第一鉄塩溶液中の鉄に対し、 $Si/Fe_2O_3$  に換算して0.5~3.0重量%の割合で加える特許請求の範囲第1項

記載の四三酸化鉄顔料の製造法。

(4) ヒドロキソアルミン酸塩溶液を第一鉄塩溶液中の鉄に対し、 $Al/Fe_2O_3$  に換算して0.5~3.0重量%の割合で加える特許請求の範囲第1項記載の四三酸化鉄顔料の製造法。

(5) 第一鉄塩溶液に当量以上のアルカリ水溶液を添加し、空気酸化を行なつて、スピネル型四三酸化鉄を製造するにあたり、水酸化第一鉄生成後の四三酸化鉄への酸化反応中に、ヒドロキソケイ酸塩溶液あるいはヒドロキソアルミン酸溶液を添加することによつて得られた四三酸化鉄粒子を、空气中700~900℃の温度範囲で加熱酸化して $\alpha-Fe_2O_3$  粒子とし、次いで還元性雰囲気中300~550℃の温度範囲で加熱して還元することを特徴とする四三酸化鉄顔料の製造法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は粒度分布の優れた、かつ酸化安定性を改善した四三酸化鉄顔料の製造法に関するものである。

最近乾式電子複写機の一成分系高抵抗磁性トナー用材料として、四三酸化鉄顔料が広く使用されるようになった。特に現像特性改善のために、磁性トナーとして、比抵抗の大きいこと、粒径が適度に小さいこと、粒度分布が良く揃っていることが要求される。

これに対応出来る四三酸化鉄顔料は、電気伝導度のより低い粒子であること、粒径も0.2～0.3 $\mu$ 等従来の一般的な四三酸化鉄顔料より、粒子径が小さく、かつ色相も実用にたえる黒さを保つこと、更にトナーへの加工時に於て樹脂への分散が容易であること等が要求されている。

一般に水溶液反応による四三酸化鉄顔料はスピネル型の結晶構造をもつマグネタイトを基本とするもので、電気伝導度は高く、また粒径も0.2～0.3 $\mu$ 以下になると、その表面活性が強くなる為酸化安定性に難点があり、空气中常温でも、 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ への酸化進行が速まり、色相も茶味を帯びた黒色になり易い。

本発明者はこのような四三酸化鉄顔料の欠点

を解決すべく検討を重ねた結果、鉄塩水溶液中から合成する四三酸化鉄の製造法に於て、溶液中の $\text{Fe}^{++}/\text{Fe}^{+++}$ 比が1.0～1.0の時期に、ヒドロキソケイ酸塩溶液あるいはヒドロキソアルミン酸塩溶液を加えることによつて粒子径の小さい四三酸化鉄顔料でも、熱安定性に優れ、色相も実用に耐える黒色を保持し、樹脂中分散に有利な粒度分布の揃つた四三酸化鉄顔料を得ることを見出した。

即ち本発明は、硫酸第一鉄塩等の第一鉄塩溶液に当量以上のアルカリ水溶液を添加して得た $\text{Fe}(\text{OH})_2$ コロイドを含む水溶液を、60℃以上望ましくは80～95℃の温度範囲で空気を通すことによつてスピネル型四三酸化鉄を製造する方法に於て、 $\text{Si}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 又は $\text{Al}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ に換算して0.5～3.0重量%のヒドロキソケイ酸塩溶液又はヒドロキソアルミン酸塩溶液を加えることによつて、熱安定性に優れ、粒度分布の揃つた四三酸化鉄顔料を生成させ、次いで塩類を水洗除去し105～110℃で乾燥して粒状の黒色

四三酸化鉄粒子粉末を得る方法である。生成する四三酸化鉄の大きさは、反応中のpH値を7.5以上の値の中から選択し制御することによつて、0.03 $\mu$ ～0.5 $\mu$ の範囲の中から選択した粒子径に比較的容易に調整出来ることも、この製造法の特徴である。

また、かゝる方法で得た四三酸化鉄粒子を700～900℃の温度範囲で加熱酸化した後、300～550℃の温度で通常の方法で還元しても粒子相互間の焼結の少い、粒度分布の均一な四三酸化鉄顔料を得ることが出来る。

ヒドロキソケイ酸塩溶液あるいはヒドロキソアルミン酸塩溶液の添加の時期については、反応溶液中の $\text{Fe}^{++}/\text{Fe}^{+++}$ 比が1.0～1.0である時期に行なうのが有利であり、 $\text{Fe}^{++}/\text{Fe}^{+++}$ 比が1.0以前の早い時期に添加すれば、概してマグネタイト粒子の成長が阻害され粒子径の調整が難しく、粒度分布も劣つたものになり易く、色相も劣るものであつた。また $\text{Fe}^{++}/\text{Fe}^{+++}$ 比が1.0以後の時期に添加したものは酸化安定性

のばらつきが大きいものであつた。

添加するヒドロキソケイ酸塩溶液あるいはヒドロキソアルミン酸塩溶液は $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ モル比2.1～3.9のケイ酸ソーダ、あるいは $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比1.3～1.6のアルミン酸ソーダが一般的であるが、ケイ酸カリウムあるいはアルミン酸カリウム等を用いることが出来る。またこれらは組合わせて用いることも出来る。

次に実施例により本発明を更に詳細に説明する。

#### 実施例 1

反応溶液中の35.8g-モルの硫酸第一鉄溶液(濃度1.07モル/l)33lに18l/分の量の空気を吹込みながら1.05当量の苛性ソーダ溶液を250ml/分の速度で添加する。

その後 $\text{Fe}^{++}/\text{Fe}^{+++}$ 比が4.0の時期の反応液に、 $\text{SiO}_2$ 37g/l、 $\text{Na}_2\text{O}$ 12g/lのヒドロキソケイ酸塩溶液1000mlを10分間で添加した。5時間反応を続行し、 $\text{Fe}^{++}/\text{Fe}^{+++}$ 比が0.5にて反応を終了した。なお、反応中の温度は90

てに調節した。

反応終了したスラリーを洗滌乾燥して得た四三酸化鉄顔料は次の特性値を示すものであつた。

SiO <sub>2</sub>	1.5	重量%
比表面積	9.0	m <sup>2</sup> /g
水分	0.1	%
吸油量	2.7	ml/100g
抗磁力	133	Oe
飽和磁化	85.4	emu/g

#### 実施例 2

実施例 1 によつて得られた四三酸化鉄顔料を 800℃ で空気雰囲気中加熱酸化して α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子とした。次いでこの α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子を酸素 80%、窒素 20% の還元性雰囲気中 400℃ で 180 分間加熱還元した後粉砕して得た黒色の四三酸化鉄顔料は次の特性値を示すものであつた。

SiO <sub>2</sub>	1.5	重量%
比表面積	8.2	m <sup>2</sup> /g
水分	0.1	%

吸油量	2.9	ml/100g
抗磁力	120	Oe
飽和磁化	85.8	emu/g

#### 比較例 2

比較例 1 によつて得た顔料を、実施例 2 と同様の方法で加熱酸化、加熱還元した後粉砕して得た黒色の四三酸化鉄顔料は次の特性値を示すものであつた。

比表面積	4.2	m <sup>2</sup> /g
水分	0.1	%
吸油量	2.0	ml/100g
抗磁力	205	Oe
飽和磁化	86.2	emu/g

代理人 江 崎 光 好

代理人 江 崎 光 史

吸油量	3.0	ml/100g
抗磁力	330	Oe
飽和磁化	82.0	emu/g

#### 実施例 3

実施例 1 によつて得た四三酸化鉄顔料を 900℃ で加熱酸化した以外は実施例 2 と同様の方法で得た四三酸化鉄顔料は次の特性値を示すものであつた。

SiO <sub>2</sub>	1.5	重量%
比表面積	7.8	m <sup>2</sup> /g
水分	0.1	%
吸油量	3.3	ml/100g
抗磁力	310	Oe
飽和磁化	81.5	emu/g

#### 比較例 1

ヒドロキシケイ酸塩溶液の添加を行わない以外は実施例 1 と同様な方法で得た四三酸化鉄顔料は次の特性値を示すものであつた。

比表面積	7.0	m <sup>2</sup> /g
水分	1.0	%